

AN - 1996-269142 [28]

XA - C1996-085585

TI - Stabilised polyoxymethylene moulding materials - contain polyoxymethylene homo- or co-polymer, special carbo-di:imide cpd., and opt. additives and processing aids

DC - A25 E14 F01

PA - (BADI) BASF AG

IN - EBERLE W; EICHENAUER U; KIELHORN-BAYER S; MUEHLBACH K; POHL S

NP - 1

NC - 1

PN - **DE4442723** A1 19960605 DW1996-28 C08L-059/00 9p *

AP: 1994DE-4442723 19941201

PR - 1994DE-4442723 19941201

IC - C08L-059/00 C08K-005/29 D01F-001/10 D01F-006/94

AB - DE4442723 A

Thermoplastic moulding materials contain (A) 10-99 wt.% polyoxymethylene homo- or co-polymer (POM), (b) 0.01-10 wt.% of a carbodi-imide of formula (I). R = -NCO, -NHCONHR1, -NHCONR1R2 or NHCOOR3; R1, R2 = alkyl, cycloalkyl or aralkyl; R3 = as for R1, or an alkoxy(poly)oxyalkylene gp.; n = 0-10; and A = gp. (i) (C) 0-80 wt.% conventional additives and processing aids. Also claimed are moulded prods. obt. from these materials.

USE - Used for the prodn. of fibres, film and mouldings (claimed).

Applications include sanitary prods., domestic appliances and irrigation appts.

ADVANTAGE - Provides stabilised POM moulding materials with low yellowing, good resistance to heat ageing (w.r.t. retention of impact strength and rigidity etc.), good resistance to acids (w.r.t. mechanical properties as above), low wt. loss when subjected to heat ageing and contact with acids, reduced formaldehyde emission and good processing properties (no evolution of toxic isocyanate). (Dwg.0/0)

MC - CPI: A05-H02A A08-A01B A12-S05K A12-S06 E10-A12C2 E10-A13B2
E10-A14B F01-D10 F03-C07

UP - 1996-28

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 44 42 723 A1

⑯ Int. Cl. 6:
C08L 59/00

C 08 K 5/29
D 01 F 8/94
D 01 F 1/10
// C08J 5/00,5/18,
C07C 251/08,249/02,
285/14, E03C 1/02

DE 44 42 723 A1

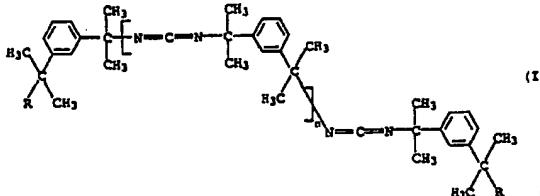
⑯ Aktenzeichen: P 44 42 723.9
⑯ Anmeldetag: 1. 12. 94
⑯ Offenlegungstag: 5. 6. 96

⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:
Kielhorn-Bayer, Sabine, Dr., 67133 Maxdorf, DE;
Eichenauer, Ulrich, Dr., 68309 Mannheim, DE; Eberle,
Wolfgang, Dr., 55124 Mainz, DE; Mühlbach, Klaus,
Dr., 67269 Grünstadt, DE; Pohl, Siegmund, 67069
Ludwigshafen, DE

⑯ Stabilisierte Polyoxymethylenformmassen

⑯ Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend
A) 10 bis 99 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisates
B) 0,01 bis 10 Gew.-% eines Carbodilimids der Formel I



In der
R gleich oder verschieden und ausgewählt ist aus der Gruppe der -NCO-, -NHCONHR¹-, -NHCONR¹R²- und -NHCOOR³-Reste, wobei
R¹ und R² gleich oder verschieden sind und einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest bedeuten und
R³ gleich R¹ oder ein Alkoxyoxyalkylenrest ist und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist,
C) 0 bis 80 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel,
wobei die Gewichtsprozente der Komponenten A) bis C) zusammen 100% ergeben.

DE 44 42 723 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

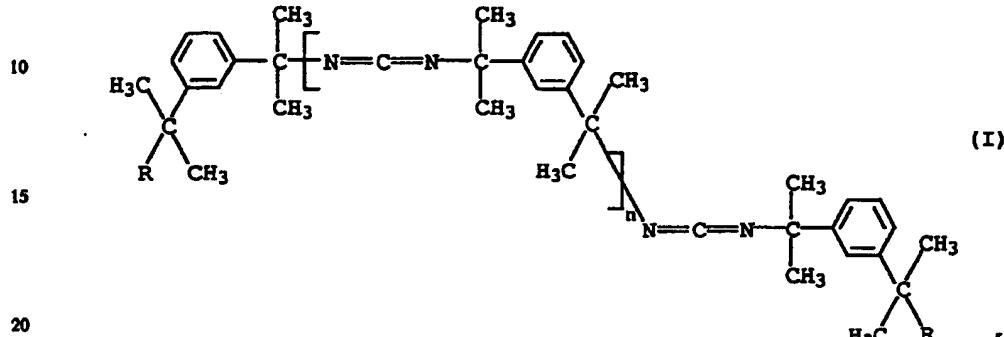
BUNDESDRUCKEREI 04. 96 602 023/141

10/27

Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastisch Formmassen, enthaltend

5 A) 10 bis 99 G w.-% ein s Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisates
 B) 0,01 bis 10 Gew.-% eines Carbodiimids der Formel I



in der

25 R gleich oder verschieden und ausgewählt ist aus der Gruppe der $-\text{NCO}-$, $-\text{NHCONHR}^1-$,
 $-\text{NHCONR}^1\text{R}^2-$ und $-\text{NHCOOR}^3$ -Reste, wobei

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest bedeuten und

R³ gleich R¹ oder ein Alkoxypolyoxyalkylenrest ist und

n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist,

30 C) 0 bis 80 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel,

wobei die Gewichtsprozente der Komponenten A) bis C) zusammen 100% ergeben.

In einigen Anwendungsbereichen wie Sanitärtechnik, Haushalt und Bewässerungstechnik sind polymere Werkstoffe über einen längeren Zeitraum sauren Agentien ausgesetzt, z. B. in Teilen kompletter Bewässerungsanlagen mit Düngemittelausbringung oder Dosierbehältern in Spülmaschinen (Entkalkungsmittel sind Säuren).

35 Allgemein ist Polyoxymethylen dafür bekannt, gegen viele organische Lösungsmittel resistent zu sein, ein Nachteil jedoch ist die Säurelabilität.

Aus der DE-B 11 93 240 ist bekannt, daß insbesondere hohe Anteile eines Urethans den bei der Acidolyse entstehenden Formaldehyd abfangen. Ein Beispiel hierfür ist ein Formkörper mit 40 Gew.-% POM/60 Gew.-% TPU. Hierdurch wird ggf. eine Geruchsbelästigung oder Gesundheitsgefährdung durch freigesetzten Formaldehyd vermindert, der Abbau des POM bleibt jedoch bestehen. Außerdem hat ein Produkt mit 60% TPU-Anteil keine POM-Matrix mehr, so daß die vorteilhaften mechanischen Eigenschaften des POM's wie die Steifigkeit verloren gehen.

In der DE-B 12 35 585 wird die Acylierung von POM mittels Carbodiimid beschrieben. Hier ist jedoch nur ein kurzzeitiger Schutz gegen Säuren gegeben. Für Langzeitschutz sind die hier speziell beschriebenen Carbodiimide nicht geeignet.

In der GB-B 993 600 wird die Stabilisierung von POM mit Mono- oder Polycarbodiimiden beschrieben in Kombination mit geringen Mengen an Polyamiden, Polyurethanen oder Sulfiden. Bei Verwendung von den in den Beispielen beschriebenen Carbodiimiden können jedoch bei Verarbeitung Isocyanate abgespalten werden, die toxikologisch bedenklich sind. Bei Zugabe von anderen polymeren Elastomeren oder Thermoplasten werden die das POM auszeichnenden Eigenschaften besonders die Steifigkeit oder die helle Eigenfarbe nachteilig beeinflußt.

Aus der DE-B 25 40 207 ist bekannt, POM zum Schutz gegen während der Herstellung und Verarbeitung auftretenden sauren Bedingungen basische Substanzen wie z. B. Natriumcarbonat zuzugeben. Die so erhaltenen Produkte sind ebenfalls für saure Einsatzbedingungen nicht geeignet.

55 In der EP-A 595 139 und der EP-A 595 137 sind säurestabilisierende Mischungen aus Melamincyanurat, Alkalialzaten mehrwertiger Säuren, Polyalkylenglykol und thermoplastischem Polyurethan beschrieben. Die Nachteile dieser stabilisierenden Zusätze sind zum einen die Verfärbungen, welche z. B. durch Alkalialzate entstehen und die Abnahme des E-Moduls bei Zusatz von TPU. In der jüngeren EP-Anmeldung 94108216.6 werden neue Carbodiimide, insbesondere für Polyurethane vorgeschlagen.

60 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, thermoplastische Formmassen zur Verfügung zu stellen, welche folgende verbesserte Eigenschaften aufweisen sollen:

- Abnahme der Vergilbung bei Wärmelagerung
- Erhalt der Zähigkeit und Steifigkeit bei Wärmelagerung
- Erhalt der Zähigkeit und Steifigkeit bei Kontakt mit Säuren
- Verminderte Formaldehydemission
- möglichst geringe Gewichtsverluste der Probekörper bei Säurelagerung und Wärmelagerung
- keine Isocyanatentwicklung bei Verarbeitung → toxikologisch unbedenklich

Diese Aufgabe wird durch die eingangs definierten thermoplastischen Polyoxymethylenformmassen gelöst. Bevorzugte Massen dieser Art sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

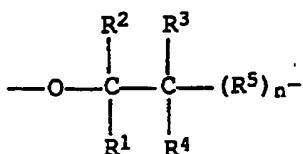
Als Komponente A) enthalten die erfundungsgemäßen Formmassen 10 bis 99, vorzugsweise 20 bis 99 Gew.-% und insbesondere 40 bis 99 Gew.-% eines Polyoxymethylen mo- oder Copolymerisats.

Derartige Polymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben.

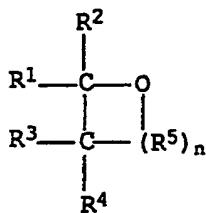
Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ in der Polymerhauptkette auf.

Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylenpolymere als Komponente A bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ noch bis zu 50, vorzugsweise 0,1 bis 20 und insbesondere 0,3 bis 10 mol-% an wiederkehrenden Einheiten

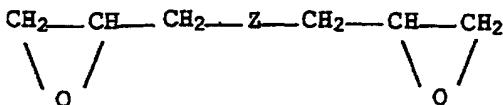


wobei R^1 bis R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe oder eine halogen-substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R^5 eine $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, eine C_1 - bis C_4 -Alkyl- oder C_1 - bis C_4 -Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oximoxylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von 25 cyclischen Ethern in die Copolymeren eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel



wobei R^1 bis R^5 und n die oben genannte Bedeutung haben. Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether genannt sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

40 Als Komponente A) ebenfalls geeignet sind Oximoxylenpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vor stehend beschriebenen cyclischen Ether mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise einer bifunktionellen Verbindung der Formel



50 wobei Z eine chemische Bindung, $-\text{O}-$, $-\text{OR}-$ ($\text{R} = \text{C}_1$ - bis C_8 -Alkylen oder C_2 - bis C_8 -Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

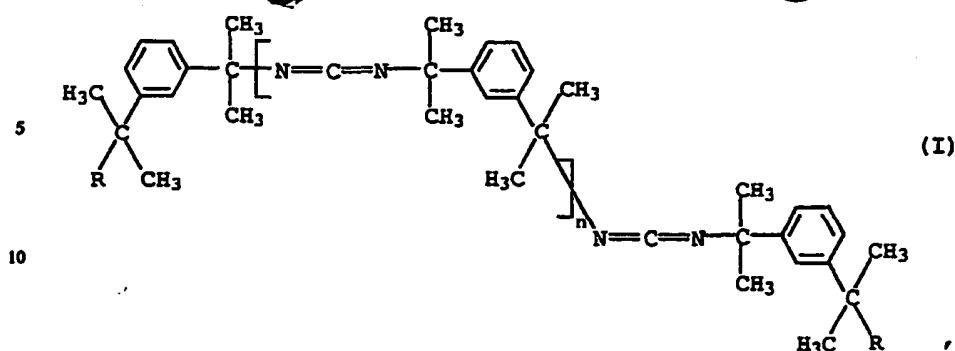
Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylenglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylethen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

Verfahren zur Herstellung der vor stehend beschriebenen Homo- und Copolymerisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, so daß sich hier nähere Angaben erübrigen.

Die bevorzugten Polyoxymethylenpolymere haben Schmelzpunkte von mindestens 150°C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) M_w im Bereich von 5000 bis 200 000, vorzugsweise von 7000 bis 150 000.

Endgruppenstabilisierte Polyoxymethylenpolymerisate, an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

Als Komponente B) enthalten die erfundungsgemäßen Formmassen 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,05 bis 5, insbesondere 0,1 bis 3 und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 2,0 Gew.-% eines Carbodiimids und/oder ligomere 65 Polycarbodiimide der Formel (I)



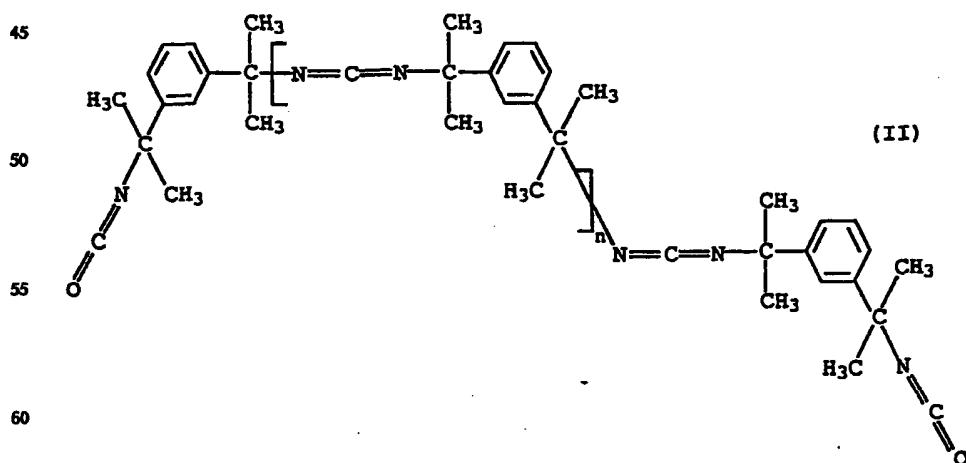
in der
 R gleich oder verschieden und ausgewählt ist aus der Gruppe der $-\text{NCO}-$, $-\text{NHCONHR}^1-$,
 $-\text{NHCONR}^1\text{R}^2-$ und $-\text{NHCOR}^3$ -Reste, wobei R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und einen Alkyl-,
 Cycloalkyl- oder Aralkylrest bedeuten und
 R³ gleich R¹ oder ein Alkoxypolyoxyalkylenrest ist und
 n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist.

Die erfindungsgemäßen Carbodiimide und oligomeren Polycarbodiimide besitzen an eine Methylengruppe gebundene, sterisch gehinderte Isocyanat-, Harnstoff- und/oder Urethangruppen, zeigen eine mit den technisch genutzten aromatischen Carbodiimiden und aromatischen Polycarbodiimiden zumindest vergleichbare hohe Säureschutzwirkung bei erhöhter Lichtbeständigkeit und können unter Beachtung der Arbeitsschutzworschriften problemlos ohne zusätzliche Homogenisierungsschritte wirtschaftlich dosiert und in POM eingebracht werden. Vorteilhaft ist ferner die große Anzahl an wirksamen Carbodiimidgruppen, bezogen auf das Molekulargewicht der (Poly)carbodiimide, ihr geringer Dampfdruck und das vernachlässigbare Migrations- und Ausblühverhalten. Die (Poly)carbodiimide sind mit POM gut verträglich und aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunktes auch problemlos mit diesem Polymer in der Schmelze homogen mischbar.

Aus den erfindungsgemäßen Carbodiimiden und oligomeren Polycarbodiimiden entstehen bei der Reaktion mit Carbonsäuren und/oder carboxylgruppenhaltigen Verbindungen araliphatische Isocyanate mit einer im Vergleich zu aromatischen Isocyanaten geringen Reaktivität. Vorteilhaft ist ferner, daß die aus den Isocyanaten entstehenden Abbauprodukte keine aromatischen Amingruppen gebunden haben und daher toxisologisch als relativ unproblematisch anzusehen sind.

Neben den monomeren Carbodiimiden finden als oligomere Polycarbodiimide vorteilhafterweise solche mit einem mittleren Kondensationsgrad (Zahlenmittelwert) von 2 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 5 oder Mischungen davon oder Mischungen aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden Verwendung, da diese sich in der Regel besonders gut in die zu stabilisierenden Polyadditionsprodukte wie z. B. POM einbringen lassen. Höherkondensierte Polycarbodiimide sind in der Regel feste, hochschmelzende Verbindungen, die mit der Kunststoffmatrix unzureichend verträglich und daher schwieriger mit POM mischbar sind.

Die erfindungsgemäßen Carbodiimide und oligomeren Polycarbodiimide der Formel (II)



besitzen noch reaktive Isocyanatgruppen und können daher z. B. Säuren wie Essigsäure, die einen Abbau von POM hervorrufen, abfangen. Zur Verbesserung der Lagerbeständigkeit der (Poly)carbodiimide können die endständigen Isocyanatgruppen beispielsweise mit C—H- oder N—H-reaktiven Verbindungen, wie z. B. Malonester, Acetylaceton, Acetessigester, Phthalimid, Caprolactam oder Benzolsulfonamid ganz oder teilweise verkappt oder durch Umsetzung mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Aminen, Alkoholen oder

Polyoxyalkylenalkoholen teilweise oder vollständig abgesättigt und dadurch ihre physikalischen Eigenschaften, z. B. ihre Löslichkeit oder Verträglichkeit, gezielt modifiziert werden.

Zur Absättigung der Isocyanatgruppen der (Poly)carbodiimide können, wie bereits ausgeführt wurde, Amine, Alkohole und Polyoxyalkylenalkohole verwendet werden. Geeignete Amine, z. B. primäre oder vorzugsweise sekundäre Amine, besitzen vorteilhafterweise 1 bis 12 C-Atome, vorzugsweise 2 bis 8 C-Atome. Beispielhaft genannt seien Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Octyl-, Decyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Methylbutyl-, Ethylbutyl- und Ethylhexylamin sowie Cyclohexyl- und Benzylamin. Zur Absättigung der Isocyanatgruppen finden jedoch vorzugsweise Alkohole, z. B. primäre oder sekundäre Alkohole mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 8 C-Atomen und insbesondere Alkoxypolyoxyalkylenalkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, in der Alkoxygruppe und einem Molekulargewicht von 76 bis 2000, vorzugsweise 400 bis 1000 (Zahlenmittel) Verwendung. Als primäre oder sekundäre Alkohole seien beispielhaft genannt: Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sekundär-Butanol, n-Pentanol, technische Pentanolmischungen, n-Hexanol, technische Hexanolgemische, 2-Ethylhexanol, Octanol, 2-Ethyloctanol, Decanol und Dodecanol sowie Cyclohexanol und Benzylalkohol. Als Alkoxypolyoxyalkylenalkohole haben sich beispielsweise Polyoxybutylen-, Polyoxypolypropylen-, Polyoxypolypropylen-polyoxyethylen- und vorzugsweise Polyoxyethylenalkohole bewährt, die als endständige Alkoxygruppe, beispielsweise eine Methoxy-, Ethoxy-, n- oder iso-Propoxy- oder n-Butoxygruppe gebunden haben können. Je nach Art der verwendeten Polyoxyalkylenreste können die (Poly)carbodiimide hydrophil, wasserlöslich, bis hydrophob, fettlöslich eingestellt werden.

Zur Herstellung der erfundungsgemäßen Carbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide kann das 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol bei erhöhten Temperaturen, z. B. bei Temperaturen von 50 bis 200°C, vorzugsweise von 150 bis 185°C, zweckmäßigerweise in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidabspaltung kondensiert werden. Hierfür geeignete Verfahren werden beispielsweise beschrieben in der GB-A-1 083 410, der DE-B 11 30 594 (GB-A-851 936) und der DE-A-11 56 401 (US-A-3 502 722). Als Katalysatoren vorzüglich bewährt haben sich z. B. Phosphorverbindungen, die vorzugsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Phospholene, Phospholenoide, Phospholidine und Phospholinoxide. Wenn die Reaktionsmischung den gewünschten Gehalt an NCO-Gruppen, entsprechend einem Kondensationsgrad n bis 10 besitzt, wird die Polycarbodiimidbildung üblicherweise beendet. Hierzu können die Katalysatoren unter verminderter Druck abdestilliert oder durch Zusatz eines Desaktivators, wie z. B. Phosphortrichlorid, desaktiviert werden. Die Polycarbodiimidherstellung kann ferner in Abwesenheit oder Gegenwart von unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmitteln durchgeführt werden.

Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen wie z. B. der Reaktionstemperatur, der Katalysatorart und der Katalysatormenge sowie der Reaktionszeit kann der Fachmann in der üblichen Weise den Kondensationsgrad einstellen. Der Verlauf der Reaktion kann am einfachsten durch Bestimmung des NCO-Gehaltes verfolgt werden. Auch andere Parameter wie z. B. Viskositätsanstieg, Farbvertiefung oder CO₂-Entwicklung kann man für den Ablauf und die Steuerung der Reaktion heranziehen.

Nach beendeter Kondensation können, wie bereits ausgeführt wurde, die freien endständigen Isocyanatgruppen des Carbodiimids und/oder der oligomeren Polycarbodiimide mit C—H- oder N—H-reaktiven Wasserstoffverbindungen blockiert oder mit aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder araliphatischen Aminen, derartigen Alkoholen und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkoholen vollständig oder teilweise abgesättigt werden. Nach einer vorteilhaften Ausführungsform werden zur vollständigen Absättigung der Isocyanatgruppen die aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Amine, Alkohole und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkohole vorzugsweise in einem geringen Überschuß von —OH-, —NH- und/oder —NH₂-Gruppen zu NCO-Gruppen der (Poly)carbodiimide enthaltenden Reaktionsmischung hinzugefügt, dort ausreagieren gelassen und danach gegebenenfalls die nicht umgesetzte Menge, bevorzugt unter verminderter Druck abdestilliert.

Nach einer anderen, vorzugsweise angewandten Verfahrensvariante können die erfundungsgemäßen (Poly)carbodiimide mit teilweise oder vollständig abgesättigten Isocyanatgruppen in der Weise hergestellt werden, daß man zunächst bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 23 Gew.-% der Isocyanatgruppen des 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzols mit mindestens einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Amin, Alkohol und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkohol umsetzt und danach die freien Isocyanatgruppen in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidabspaltung ganz oder teilweise zu Carbodiimiden und/oder oligomeren Polycarbodiimiden kondensiert.

Die erfundungsgemäßen Monocarbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide eignen sich hervorragend als Akzeptor für Carboxylverbindungen und finden daher vorzugsweise Verwendung als Stabilisatoren gegen den säurebedingten Abbau von POM.

Als Komponente C) können die erfundungsgemäßen Formmassen 0 bis 80, vorzugsweise 0 bis 70 Gew.-% und insbesondere 0 bis 60 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten.

Als verstärkend wirkende Füllstoffe in Mengen bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% seien beispielsweise Kaliumtitanat-Whisker, Kohlenstoff- und vorzugsweise Glasfasern genannt, wobei die Glasfasern z. B. in Form von Glasgeweben, -matten, -vliesen und/oder Glasseidenrovings oder geschnittener Glasseide aus alkaliarmem E-Glas mit einem Durchmesser von 5 bis 200 µm, vorzugsweise 8 bis 50 µm eingesetzt werden können, wobei die faserförmigen Füllstoffe nach ihrer Einarbeitung vorzugsweise eine mittlere Länge von 0,05 bis 1 µm, insbesondere 0,1 bis 0,5 µm aufweisen.

Andere geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Wollastonit, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Quarzmehl, Si und Bornitrid oder Mischungen dieser Füllstoffe.

Bevorzugte Kombinationen von Füllstoffen sind: Wollastonit mit Glasfasern, wobei Mischungsverhältnisse von 5 : 1 bis 1 : 5 bevorzugt sind.

Als weitere Zusatzstoffe seien, in Mengen bis zu 50, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, schlagzäh modifizierende Polymeren (im folgenden auch als kautschukelastische Polymeren oder Elastomere bezeichnet) genannt.

Bevorzugte Arten von solchen Elast meren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

EPM-Kautschuke haben im allg meinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

Als Dien-M n mer für EPDM-Kautschuke seien b ispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugiert Diene mit 5 bis 25 C-Atom n wie Penta-1,4-di n, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wi Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyltricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien-5-Ethyliden-norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

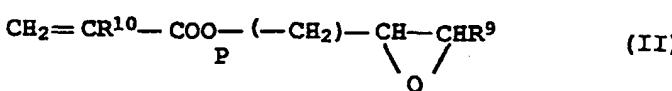
Die EPDM-Kautschuke können auch mit weiteren Monomeren gepropft sein, z. B. mit Glycidyl(meth)acrylaten, (Meth)acrylsäureestern und (Meth)acrylamiden.

Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylen mit Estern von (Meth)acrylsäure. Zusätzlich können die Kautschuke noch Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut

20



25



30

wobei R^6 – R^{10} Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Vorzugsweise bedeuten die Reste R^6 bis R^8 Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

Bevorzugte Verbindungen der Formel II sind Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

40

50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder 0 bis 40, insbesondere 0,1 bis 20 Gew.-% Glycidylmethacrylat, und 1 bis 50, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

Die vor stehend beschriebenen Ethylenopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z. B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalysatoren sind an sich bekannt.

Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalenaufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z. B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z. B. Styrol, Acrylnitril, Vinyl-ethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

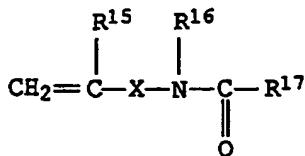
Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligem Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allg einen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben kön-

nen auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z. B. Epoxy-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel

5



10

eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

15

R^{15} Wasserstoff oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe,

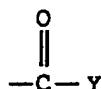
R^{16} Wasserstoff, eine C_1 - bis C_8 -Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

R^{17} Wasserstoff, eine C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, eine C_6 - bis C_{12} -Arylgruppe oder $-\text{OR}_{18}$

R^{18} eine C_1 - bis C_8 -Alkyl- oder C_6 - bis C_{12} -Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

20

X eine chemische Bindung, eine C_1 - bis C_{10} -Alkylen- oder C_6 - C_{12} -Arylengruppe oder



25

Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Ppropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder 30 Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

35

Ferner können auch sogenannte ppropfvernetzende Monomere (graftlinking monomers) verwendet werden, d. h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z. B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Ppropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d. h. die aufgepropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Ppropfgrundlage verknüpft.

40

Beispiele für solche ppropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter ppropfvernetzender Monomerer; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

45

Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an der Komponente C) bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf C).

50

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Ppropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

55

Monomere für den Kern

Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen, ggf. zusammen mit vernetzenden Monomeren

Monomere für die Hülle

Styrol, Acrylnitril, (Meth)-acrylate, gegebenenfalls mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben

60

Anstelle von Ppropfpolymerisaten mit einem mehrschaligem Aufbau können auch homogene, d. h. einschalige Elastomer aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

65

Die beschriebenen Elastomere C) können auch nach anderen üblichen Verfahren, z. B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

Die erfundungsgemäßen Formmassen können noch weitere übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Nur beispielhaft seien hier Zusatz zum Abfangen von Formaldehyd (Formaldehyd-Scavenger), Weichmacher, Schmiermittel, Antioxidantien, Haftvermittler, Lichtstabilisatoren und Pigment genannt. Der Anteil solcher Zusätze liegt im allgemeinen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%. Es versteht sich von selbst, daß diese Stabilisatoren verschieden von B sein sollen.

Als Nukleierungsmittel können die erfundungsgemäßen Formmassen gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ein Malein-Formaldehyd-Kondensat enthalten. Geeignete Produkte werden z. B. in der DE 25 40 207 beschrieben.

Entsprechende Verbindungen sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der EP-A 327 384 beschrieben.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erfolgt durch Mischen der Komponenten in an sich bekannter Weise, weshalb sich hier detaillierte Angaben erübrigen. Vorteilhaft erfolgt die Mischung der Komponenten auf einem Extruder.

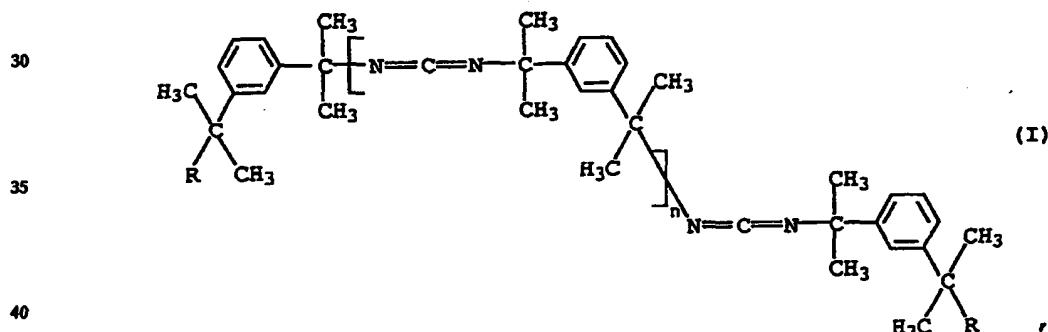
Die erfundungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum, insbesondere verbesserte Säurestabilität unter Beibehalt der Zähigkeit sowie durch geringe Gewichtsverluste bei Säurelagerung, aus.

Demzufolge eignen sie sich zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere für Anwendungen in der Sanitärtechnik, im Haushalt und in der Bewässerungstechnik.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend

25 A) 10 bis 99 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisates
B) 0,01 bis 10 Gew.-% eines Carbodiimids der Formel I



in der

45 R gleich oder verschieden und ausgewählt ist aus der Gruppe der $-\text{NCO}-$, $-\text{NHCONHR}^1-$, $-\text{NHCONR}^1\text{R}^2-$ und $-\text{NHCOOR}^3$ -Reste, wobei

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest bedeuten und R^3 gleich R^1 oder ein Alkoxyoxalkylenrest ist und

n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist,

50 C) 0 bis 80 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel,

wobei die Gewichtsprozente der Komponenten A) bis C) zusammen 100% ergeben.

2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend

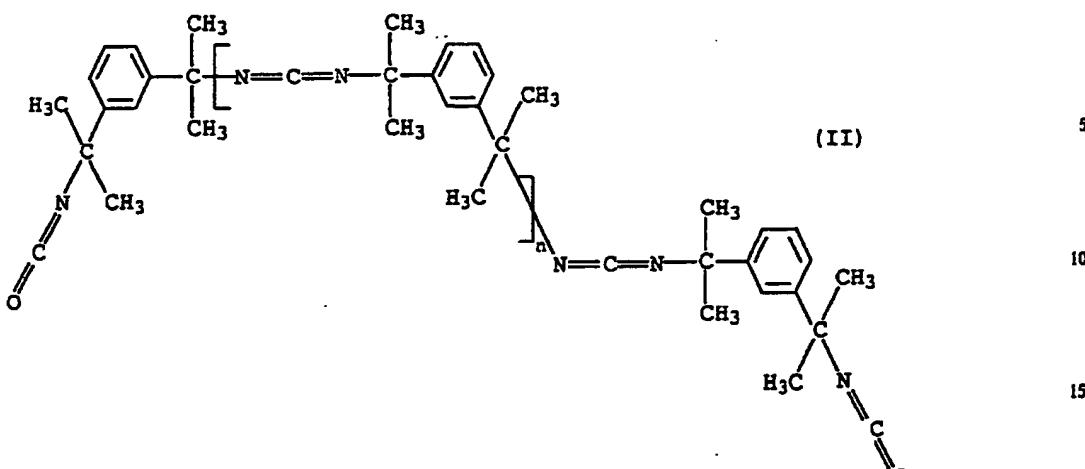
A) 20 bis 99 Gew.-%
B) 0,05 bis 5 Gew.-%.

3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen das Carbodiimid B) der Formel I als R eine $-\text{NHCOOR}^3$ -Gruppe aufweist und R^3 einen Alkoxyoxalkylenrest mit einem Molekulargewicht von 76 bis 2000 darstellt und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet.

4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend als Komponente B) ein Carbodiimid der Formel II

60

65



in der n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist.

5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente B) erhältlich ist

- durch Kondensation unter Kohlendioxidabspaltung von 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol und gegebenenfalls teilweise oder vollständige Umsetzung der endständigen Isocyanatgruppen des erhaltenen Carbodiimids oder/und der erhaltenen oligomeren Polycarbodiimide mit mindestens einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Amin, Alkohol und/oder Alkoxyalkylenalkohol oder
- durch Umsetzung von bis zu 50% der Isocyanatgruppen des 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzols mit mindestens einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Amin, Alkohol und/oder Alkoxyalkylenalkohol und anschließende Kondensation der freien Isocyanatgruppen unter Kohlendioxidabspaltung.

25

6. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 4, in denen das Carbodiimid der Formel II erhältlich ist durch Kondensation unter Kohlendioxidabspaltung von 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol.

7. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

30

8. Formkörper, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.

35

40

45

50

55

60

65

- L erseite -